

低频脉冲磁场处理非晶合金 $\text{Fe}_{78}\text{Si}_9\text{B}_{13}$ 低温纳米晶化的穆斯堡尔谱研究

周迎春^{1,2}, 晁月盛¹

(1. 东北大学, 辽宁 沈阳 110004)

(2. 辽宁工业大学, 辽宁 锦州 121001)

摘要: 用低频脉冲磁场处理非晶 $\text{Fe}_{78}\text{Si}_9\text{B}_{13}$ 合金, 处理过程中的温升用 LRSC 型红外非接触测温仪测量, 处理前后的试样用 Mössbauer 谱结合透射电镜进行了微结构分析。结果表明, 在低频脉冲磁场处理下, 非晶 $\text{Fe}_{78}\text{Si}_9\text{B}_{13}$ 合金在低温下即发生了纳米晶化, 试样温升小于 7 °C 时, 晶化析出相为体心立方 $\alpha\text{-Fe}(\text{Si})$, 析出量介于 2.18%~9.43% 之间, 晶粒尺寸约 10 nm, 且所形成的非晶/纳米晶双相纳米合金的平均超精细磁场较原始非晶合金的均有所增强。

关键词: 非晶 $\text{Fe}_{78}\text{Si}_9\text{B}_{13}$ 合金; 低频脉冲磁场; 低温纳米晶化; 超精细磁场

中图分类号: T383

文献标识码: A

文章编号: 1002-185X(2009)05-0847-04

纳米微晶软磁材料的应用领域遍及软磁材料应用的各个方面, 如功能变压器、脉冲变压器、高频变压器、互感器、磁开关等。而且纳米微晶软磁材料在高频场中具有巨磁阻抗效应, 又为其作为磁敏感元件的应用增加了新的亮点^[1,2], 如用铁基纳米晶巨磁阻抗材料研制的磁敏开关具有灵敏度高、体积小、响应快等优点, 广泛应用于自动控制、速度和位置测定、防盗报警系统和汽车导航、点火装置等。因此, 纳米微晶的制备和合成技术就成为纳米材料研究领域的一个重要课题。纳米微晶软磁材料的制备方法常用的有非晶晶化法^[3,4]球磨法^[5]、闪光退火法^[6,7]、射频磁场法^[8]、超短脉冲电流法^[9]等。近几年来, 用低频脉冲磁场对非晶合金 $\text{Fe}_{78}\text{Si}_9\text{B}_{13}$ 进行处理, 实现了低温纳米晶化, 并对其低温纳米晶化的物理和化学机制进行了研究^[10-12]。本研究采用低频脉冲磁场处理非晶合金 $\text{Fe}_{78}\text{Si}_9\text{B}_{13}$, 对铁基非晶合金的低温纳米晶化的穆斯堡尔谱进行了初步探讨。

1 实验

所用 $\text{Fe}_{78}\text{Si}_9\text{B}_{13}$ 非晶薄带由北京钢铁研究总院国家非晶微晶合金工程研究中心提供, 非晶薄带宽 20 mm, 厚 30 μm 。非晶试样的脉冲磁场处理在程控脉冲电流/磁场装置上进行, 具体处理条件如表 1 所示。在实验条件下的脉冲磁场处理过程中, 试样的最大温升 $\Delta t \leq 10$ °C。对脉冲磁场处理前后的试样用穆斯堡尔谱

(Mössbauer) 结合透射电镜进行了微结构分析, Mössbauer 谱为等加速投射式的, γ 射线辐射源为 $^{57}\text{Co}/\text{Pd}$, 标准吸收体为 $\alpha\text{-Fe}$, Mössbauer 谱以 MSU8 程序拟合, 拟合精度 $\chi^2 \rightarrow 1.0$ 。对 D 组试样处理过程中的温升用 LRSC 型红外非接触测温仪测量, LRSC 型红外非接触测温仪的测量温度范围为 $-30 \sim 1200$ °C, 测温精度为 ± 2 °C。

表 1 非晶 $\text{Fe}_{78}\text{Si}_9\text{B}_{13}$ 的低频脉冲磁场处理参数

Table 1 Parameters of the pulse magnetic field treating

Sample No.	Magnetic field intensity/ $\times 79.6 \text{ A}\cdot\text{m}^{-1}$	Pulse frequency /Hz	Treatment time/s
A0	-	-	-
A1	400	20	240
A2	400	30	240
A3	400	40	240
B1	250	30	60
B2	250	30	180
B3	250	30	300
C1	100	40	240
C2	250	40	240
C3	400	40	240
D1	100	10	60
D2	400	40	180
D3	400	40	300

收稿日期: 2008-05-18

基金项目: 国家自然科学基金项目(50771025)和高等学校博士学科点专项科研基金项目(20020145009)资助

作者简介: 周迎春, 女, 1962 年生, 博士生, 东北大学理学院, 辽宁 沈阳 110004, 电话: 0416-4199590, E-mail: zych701@sina.com; 通讯作者: 晁月盛, 博士生导师, E-mail: yschao@mail.neu.edu.cn

2 结果与讨论

对脉冲磁场处理前后的非晶试样分别进行了 Mössbauer 谱实验,其 Mössbauer 谱和对应的数据拟合结果如图 1 和表 2 所示。由于脉冲磁场处理后的试样的 Mössbauer 谱形状大致相同,所以图 1 中只给出了处理前试样 A0 和处理后试样 B2 的谱线。

对 D 组试样进行了温升测试。结果表明,在脉冲磁场作用期间的温升分别是试样 D1 为 2 °C,试样 D2 为 5 °C,试样 D3 为 7 °C。说明低频脉冲磁场处理使非晶合金 Fe₇₈Si₉B₁₃ 在低温下即发生了纳米晶化。

由图 1 可见,脉冲磁场处理后的非晶样品的 Mössbauer 仍具有与处理前的非晶合金完全相似的不对称展宽六线谱,说明脉冲磁场处理后的非晶试样整体上仍具有铁磁性非晶的基本特征。

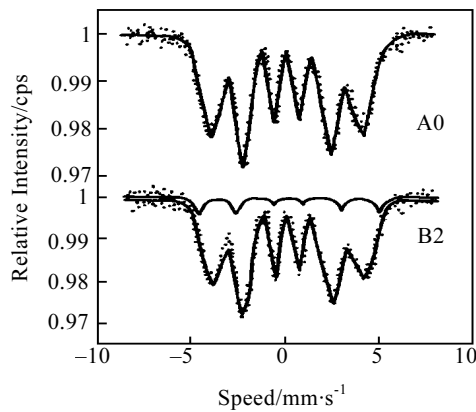


图 1 脉冲磁场处理前后样品的穆斯堡尔谱

Fig.1 Mossbauer spectra of amorphous alloy samples before and after pulse magnetic field treatment

由表 2 的脉冲磁场处理后的试样的 Mössbauer 谱的拟合结果发现,脉冲磁场处理后的非晶合金 Fe₇₈Si₉B₁₃ 发生了初始晶化,晶化析出相为体心立方 α-Fe(Si)^[10],且随着脉冲处理参数的不同,晶化析出量介于 2.18%~9.43%之间。从图 2 的透射电镜分析结果可知,析出相的晶粒尺寸为 10 nm 左右,即非晶合金 Fe₇₈Si₉B₁₃ 在低频脉冲磁场作用下发生了低温初始纳米晶化。

非晶合金大多采用熔体急冷法制备,由于正常的形核及长大过程被抑制,所以在室温下处于热力学的亚稳态。只要条件发生变化,自然有向着低能的亚稳态或稳定的晶态转化趋势。脉冲磁场是一个高能的冷的物理场,用脉冲磁场处理非晶 Fe₇₈Si₉B₁₃ 合金所导致的原子的周期性振动恰好为非晶合金的这一转变提供了激活动力,即原子的周期性振动加快了非晶中

表 2 试样的 Mössbauer 谱数据拟合结果

Table 2 The Fitting Results of Mössbauer Spectra of the Amorphous Specimens before and after Magneto-pulsing

Sample No.	$H_a/\times 79.6 \text{ kA}\cdot\text{m}^{-1}$	$H_c/\times 79.6 \text{ kA}\cdot\text{m}^{-1}$	Crystallization percent/%	$\overline{H} / \times 79.6 \text{ kA}\cdot\text{m}^{-1}$
A0	-	-	-	245
A1	258	213	7.07	254
A2	260	217	9.43	256
A3	259	211	8.82	255
B1	252	191	2.18	251
B2	255	206	4.97	253
B3	258	209	7.76	254
C1	254	197	3.76	252
C2	260	196	6.03	256
C3	259	211	8.82	255

原子的扩散速率,降低了非晶晶化的形核动力学势垒,即降低了晶化激活能。根据形核和核长大理论^[13],形核率可表示为:

$$I \propto \exp(-E/RT) \quad (1)$$

即形核率取决于形核激活能(E)。激活能越小,形核率越大,而用脉冲磁场处理非晶 Fe₇₈Si₉B₁₃ 合金的激活能,由处理前的 433.6 kJ·mol⁻¹ 降到 200 kJ·mol⁻¹ 以下^[12],这将大大提高基体金属相 α-Fe(Si)的形核率,有利于非晶合金的纳米晶化,而且脉冲磁场的作用时间很短,α-Fe(Si)来不及长大,Fe-B 化合物也来不及析出,所以只有 α-Fe(Si)的单相纳米晶体析出。

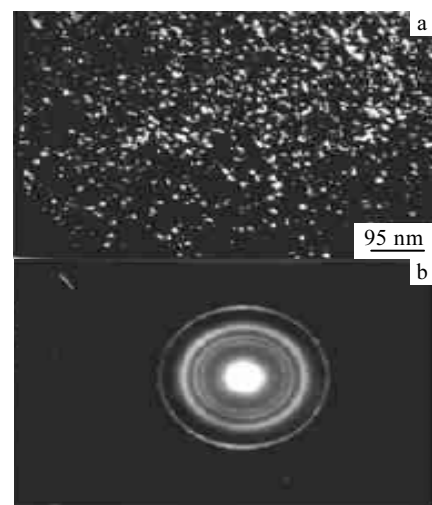


图 2 脉冲磁场处理试样的 TEM 照片及选区电子衍射
Fig.2 TEM micrograph (a) and SAD photograph (b) of amorphous alloy after pulse magnetic field treatment

非晶合金的晶化是一个固态相变过程, 由热力学方程

$$\Delta G^{nc-a}(T) = \Delta H^{nc-a}(T) - T\Delta S^{nc-a}(T) \quad (2)$$

可知, 在非晶合金向纳米晶体的转变中, 纳米晶体的熵大于非晶态合金的熵, 即 ΔH^{nc-a} 为正值; 而非晶本身是一种能量很低的亚稳态, 在由非晶向纳米晶体的转化过程中, 必然要放出能量, 即 ΔH^{nc-a} 为负值, 且随着温度的升高, ΔS^{nc-a} 和 ΔH^{nc-a} 均增大^[14], 由上面的热力学方程可知, ΔG^{nc-a} 永远为负值。根据热力学中的吉布斯函数判据, $\Delta G < 0$ 的过程均为自发过程, 因此非晶向纳米晶体的转化是一个能量降低的自发过程。

由表 2 还可看出, 析出晶化相的体积分数随磁场强度和作用时间的增大而增加, 而随脉冲频率的升高, 却呈非单调变化。对应不同条件的低频脉冲磁场处理, 非晶合金中的晶化析出相 α -Fe(Si) 所对应的超精细磁场皆明显低于 α -Fe 的值, 在 (191~221) × 79.6 kA/m 间变化。

这是因为超精细磁场起源于 Fe 的价电子未满壳层 3d 电子自旋对内层 s 电子自旋的极化, 可以表示为:

$$H_{\text{hf}} = C\mu_B \left\{ |\psi \uparrow(0)|^2 - |\psi \downarrow(0)|^2 \right\} \quad (3)$$

式中: C 为常数, μ_B 为 Bohr 磁子, $|\psi \uparrow(0)|^2$ 和 $|\psi \downarrow(0)|^2$ 分别为原子核处与 3d 自旋平行与反平行的有效电子密度^[15]。低频脉冲磁场处理时由于磁场变化频率低, 原子振动速率较缓, 导致非晶中原子发生扩散迁移的激活动力较小, 造成偏聚的基体金属原子 Fe 近邻滞留较多的类金属原子 (如 Si、B), 使过渡金属 Fe 的 s-d 电子轨道与类金属原子的 s-p 电子轨道的杂化效应增加, 导致晶化析出的纳米相 α -Fe(Si) 对应的超精细磁场值相对较低。脉冲处理参数不同, 析出的纳米相 α -Fe(Si) 对应的超精细磁场值也不同。同时, 磁性非晶在脉冲磁场作用下, 将发生磁化、去磁的往复变化, 对连续的脉冲磁场作用, 相当于非晶中原子在磁场方向做周期振动, 这将会使剩余非晶发生结构弛豫, 产生消除畸变、空位迁移湮没等结构变化^[16,17]。脉冲磁场处理后的非晶/纳米晶双相纳米合金的平均超精细磁场 \bar{H} 值可按下式计算:

$$\bar{H} = H_c C_c + H_a C_a \quad (4)$$

式中, H_c , H_a 分别表示纳米相和剩余非晶相的超精细磁场; C_c , C_a 分别表示纳米相和剩余非晶相的体积分数 (见表 2)。从计算结果可见, 由于脉冲磁场处理的综合效应的影响, 导致所形成的非晶/纳米晶双相纳米合金的平均超精细磁场 \bar{H} 较原始非晶合金的均有所增加。

3 结 论

1) 低频脉冲磁场处理非晶 Fe₇₈Si₉B₁₃ 合金的试样温升小于 7 °C。说明低频脉冲磁场处理使非晶合金 Fe₇₈Si₉B₁₃ 在低温下即发生了纳米晶化。

2) 由于脉冲磁场处理的综合效应的影响, 导致所形成的非晶/纳米晶双相纳米合金的平均超精细磁场较原始非晶合金的均有所增强。

参考文献 References

- [1] Lu Zhichao(卢志超), Li Deren(李德仁), Zhou Shaoxiong(周少雄). *Advanced Materials Industry*(新材料产业)[J], 2004, 11: 46
- [2] Huang Jian(黄剑), Yan Biao(严彪), Yang Lei(杨磊). *Shanghai Nonferrous Metals*(上海有色金属)[J], 2005, 26(3): 114
- [3] Lu Ke(卢柯), Wang Jingtang(王景唐), Dong Lin(董林). *Acta Metallurgica Sinica*(金属学报)[J], 1991, 29: B31
- [4] Lu K, Wang J T, Wang W T *et al.* *J Appl Phys*[J], 1991, 69: 522
- [5] Wang Ying(王迎), Wang Erfu(王尔福). *Rare Metal Materials and Engineering* (稀有金属材料与工程)[J], 2007, 36(9): 1665
- [6] Kulik T, Horubata T, Matyja H. *Mater Sci Eng A*[J], 1992, 157: 107
- [7] Gorria P, Orue I, Plazaola F *et al.* *J Appl Phys*[J], 1993, 73: 6600
- [8] Chao Yuesheng(晁月盛), Zhang Yanhui(张艳辉), Guo Hong(郭红) *et al.* *Acta Metallurgica Sinica*(金属学报)[J], 2007, 43(3): 231
- [9] Chao Yuesheng(晁月盛), Xiao Suhong(肖素红). *Acta Physica Sinica*(物理学报)[J], 1998, 47: 2012
- [10] Chao Yuesheng(晁月盛), Li Mingyang(李明扬), Geng Yang(耿岩). *Acta Physica Sinica*(物理学报)[J], 2004, 53(10): 3453
- [11] Zhang Yahui(张艳辉), Chao Yuesheng(晁月盛). *Rare Metal Materials and Engineering*(稀有金属材料与工程)[J], 2007, 36(8): 1469
- [12] Zhou Yingchun(周迎春), Chao Yuesheng(晁月盛). *Journal of Functional Materials*(功能材料)[J], 2007, 38(12): 36
- [13] Wang Fuxing(汪复兴). *The Physics of Metals*(金属物理)[M]. Beijing: Mechanical Industry Press, 1981: 183
- [14] Lu Ke(卢柯). *Acta Metallurgica Sinica*(金属学报)[J], 1994, 30(1): B1
- [15] Gibbs T C. *Principles of Mössbauer Spectroscopy*[M]. London:

Chapman and Hall, 1976: 41

1984:175

[16] Guo Yicheng(郭贻诚), Wang Zhenxi(王震西). *The Physics of Noncrystal State*(非晶态物理学)[M]. Beijing: Science Press,

[17] Tong H Y, Ding B Z, Wang J T *et al. J Appl Phys*[J], 1992, 72: 5124

Studies on Mössbauer Spectroscopy of Nanocrystallization of Amorphous Fe₇₈Si₉B₁₃ Alloy at Low Temperature by Low Frequency Pulse Magnetic Field

Zhou Yingchun^{1,2}, Chao Yuesheng¹

(1. Northeastern University, Shenyang 110004, China)

(2. Liaoning University of Technology, Jinzhou 121001, China)

Abstract: Amorphous Fe₇₈Si₉B₁₃ alloys were treated by low frequency pulse magnetic field. The temperature rise in the course of the treatment of pulsed magnetic field was measured by a non-contact infrared thermometer. The microstructure changes of amorphous specimens after treatment were observed by Mössbauer spectroscopy and TEM. The results show that the nanocrystallization of amorphous specimens can occur at low temperature. When the temperature rise is under 7 °C, the precipitation content and the grain size of the nanocrystalline phase α -Fe(Si) with bcc crystal structure are about 2.18%~9.43% and 10 nm, Respectively. Compared with the original amorphous alloy, the double-phase (amorphous nanocrystalline) nanocrystalline alloy has obvious high mean hyperfine magnetic field.

Key words: amorphous Fe₇₈Si₉B₁₃ alloys; low frequency pulse magnetic field; nanocrystallization at low temperature; hyperfine magnetic field

Biography: Zhou Yingchun, Candidate for Ph. D., College of Science, Northeastern University, Shenyang 110004, P. R. China, Tel: 0086-416-4199590, E-mail: zych701@sina.com; Corresponding Author: Chao Yuesheng, Professor, E-mail: yschao@mail.neu.edu.cn